

**UNIVERSITATEA ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 537.622 (043.3)

ROMAN MARIANNA

**EFECTELE INTERACȚIUNILOR TUNEL ȘI COOPERATIVE ÎN
SISTEMELE CU STĂRILE ELECTRONICE LABILE**

131.01 FIZICA MATEMATICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în domeniul Științelor Naturii

CHIȘINĂU, 2015

Teza a fost elaborată în Laboratorul Fizica Compușilor Semiconductori “S.Rădăuțanu” al Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

Conducător științific:

Clochișner Sofia, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, specialitatea 01.04.02 – fizica teoretică și matematică

Referenți oficiali:

Casian Anatol – dr.hab., prof.univ., UTM.

Geru Ion – m.cor., dr.hab., prof.univ., IC AȘM.

Componenta consiliului științific specializat:

Hadji Petru – Președintele Consiliului Științific Specializat, dr.hab., prof.univ., IFA.

Macovei Mihai – Secretar al Consiliului Științific Specializat, dr.hab., conf.cerc., IFA.

Palii Andrei – Membru al Consiliului Științific Specializat, dr.hab., conf.cerc., IFA.

Sineavschii Elerlanj - Membru al Consiliului Științific Specializat, dr.hab., prof.univ., IFA.

Paladi Florentin - Membru al Consiliului Științific Specializat, dr. hab, conf.univ., USM.

Enache Nicolae - Membru al Consiliului Științific Specializat, dr. hab, prof.univ., IFA.

Cliucanov Alexandr - Membru al Consiliului Științific Specializat, dr. hab, prof.univ., USM.

Susținerea va avea loc la 24.04.2015, ora 15:00, în cadrul ședinței Consiliului științific specializat D 02.131.01 - 01 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 5, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „Andrei Lupan” (str. Academiei 5, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova) și la pagina web CNAA (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expedit la 20.03.2015

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
Macovei Mihai, doctor habilitat, conferențiar cercetător

Conducător științific,
Clochișner Sofia, doctor habilitat, conferențiar cercetător

Autor
Roman Marianna

© Roman Marianna, 2015

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei investigate

În teză se efectuează analiza teoretică a manifestărilor interacțiunilor tunel și de schimb în proprietățile magnetice și spectroscopice ale complexilor metalelor de tranziție, cu două sau mai multe stări electronice labile, apropiate după energie, între care este posibilă interconversia. Drept sisteme de acest tip pot servi compușii cu crossoverul de spin (CS), compușii care demonstrează tranzițiile de spin induse de transferul sarcinii (TSITS) și clusterii cu valență mixtă (VM). Aceste sisteme pot deveni componente comutative în electronica moleculară și în spintronică, datorită schimbării semnificative a stării de spin induse de transferul sarcinii.

CS reprezintă tranziția între stările cu spinul mic (ls) și spinul mare (hs) ale unuia și aceluiași ion și are loc într-o clasă largă de compuși ce conțin $3d^4-3d^7$ ioni ai metalelor de tranziție. În majoritatea lucrărilor teoretice în domeniul CS se efectuează studiul compușilor de Fe(II) [1,2]. Numai câteva lucrări dedicate CS în compușii Mn(III) analizează spectrul unui singur ion [3-5]. O problemă actuală este crearea modelului cooperativ al CS pentru sistemul ionilor de Mn(III). TSITS, $M^B-CN-M^A \rightarrow M^{B-1}-CN-M^{A+1}$ se observă în compușii ionilor metalelor de tranziție (B și A sunt gradele de oxidare ale ionilor M și M') [6-8]. La momentul actual, nu există modele teoretice și nici interpretări ale proprietăților fizice ale sistemelor moleculare Co-Fe ce prezintă TSITS [6]. De aceea, una din problemele actuale este elaborarea abordării microscopice teoretice pentru examinarea TSITS sub acțiunea temperaturii în compușii cluster de Fe-Co. Clusterii de schimb cu VM sunt constituiți din ionii unuia și aceluiași metal, cu diferite grade de oxidare. Proprietățile fizico-chimice ale clusterilor cu VM se determină prin migrarea electronilor "în plus" și interacțiunile magnetice [9,10]. Informație importantă despre stările clusterului cu VM pot fi obținute din studiul efectelor câmpului electric exterior asupra distribuirii densității electronice în acest cluster. Pentru clusterii dimeri această problemă a fost rezolvată în [11]. Comportamentul clusterilor trimeri cu VM în câmpul electric diferă semnificativ și este cercetat în teză.

Scopul și obiectivele lucrării

1. Elaborarea modelului microscopic al tranzițiilor $ls-hs$ în cristalele care conțin ca element structural ionii Mn(III). Deducerea Hamiltonianului câmpului cristalin în modelul sarcinilor de schimb care ține cont de efectele de covalență și determinarea pe această bază a nivelelor ale Mn^{III} care participă în tranziția $ls-hs$. Evaluarea parametrului interacțiunii cooperative electron-deformaționale. Calculul caracteristicilor magnetice și compararea acestor caracteristici cu cele experimentale.

2. Dezvoltarea abordării microscopice pentru soluționarea problemei TSITS în cristalul care conține ca element structural clusterii dimeri Fe–Co. Determinarea configurațiilor electronice ale ionilor Fe și Co, între care are loc procesul transferului electronului. Calculul elementelor de matrice ale operatorului de transfer. Deducerea Hamiltonianului interacțiunii electron-deformaționale. Calculul dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice și a spectrelor Mössbauer. Elucidarea condițiilor prielnice TSITS în cristalele care constau din clusterii dimeri de Fe-Co.

3. Studierea efectelor câmpului electric exterior asupra caracteristicilor de polarizabilitate și magnetice ale clusterilor Cu(II)-Cu(II)-Cu(III) cu VM. Elucidarea posibilității de a influența eficient, cu ajutorul câmpului electric exterior, asupra redistribuirii densității electronice în interiorul clusterului.

Noutatea științifică a lucrării

1. Pentru prima dată a fost dezvoltată abordarea microscopică pentru soluționarea problemei crosverului de spin în cristalele care conțin ionii Mn(III) ca element de structură. A fost elucidat rolul interacțiunilor intra- și interionice în această transformare. Prin această abordare au fost descrise tranzițiile de spin induse de temperatură în compusul $[\text{MnL}_2]\text{NO}_3$.

2. Teoria tranzițiilor de spin induse de transferul sarcinii în cristalul-model, care conține ca element structural clusterii binucleari Fe-Co, este nouă. De asemenea, originale sunt calculele proprietăților magnetice și ale spectrelor Mössbauer ale acestui cristal și elucidarea condițiilor care favorizează tranziția de spin indusă de transferul sarcinii.

3. Toate rezultatele calitative și cantitative referitoare la problema efectelor câmpului electric exterior în caracteristicile magnetice și de polarizabilitate ale clusterilor trimeri cu valență mixtă sunt originale.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea abordării teoretice microscopice pentru examinarea caracteristicilor magnetice, spectroscopice și de polarizabilitate în compușii cu stări electronice labile, fapt ce a avut ca efect explicarea datelor experimentale și prezicerea unor efecte noi, pentru utilizarea lor ulterioară în electronica cuantică și moleculară.

Semnificația științifică și valoarea aplicativă a lucrării

Semnificația științifică a tezei constă în dezvoltarea modelului CS în compușii Mn(III), a modelului TSITS în cristalele ce conțin clusterii binucleari Fe-Co, a modelului clusterului trimer cu VM în câmpul electric exterior, care permit descrierea proprietăților spectroscopice, magnetice și de polarizabilitate ale sistemelor indicate, precum și previziunea unui șir de efecte noi și interesante.

Cunoașterea parametrilor-cheie a interacțiunilor, care guvernează caracteristicile observabile ale sistemelor cu stările electronice labile, este extrem de importantă pentru interpretarea fenomenelor ce au loc în aceste sisteme, și aplicarea lor în calitate de purtători de informație de densitate înaltă, senzori, traductori și comutatori cu dimensiuni reduse. Rezultatele obținute prin modelele teoretice elaborate sunt folositoare pentru proiectarea materialelor noi cu caracteristici îmbunătățite și pot fi adaptate pentru interpretarea rezultatelor experimentale de către cercetătorii care activează în domeniul magnetismului molecular.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Modelul cooperativ nou al CS în cristalele care conțin ca element structural ionii Mn^{III} . Interpretarea în baza acestui model a dependenței termice a susceptibilității magnetice și a momentului magnetic efectiv pentru cristalul $[MnL_2]NO_3$.
2. Abordarea microscopică pentru soluționarea problemei TSITS în cristalele pe baza clusterilor cianizi binucleari Fe–Co. Elucidarea mecanismelor electronice principale care guvernează această transformare. Evidențierea a posibilității existenței a trei tipuri posibile de tranziții de spin termice în spectrele Mössbauer ale acestor compuși. Explicarea calitativă a comportamentului termic al spectrului Mössbauer pentru compusul $\{[Co(tmphen)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\}$.
3. Modelul pentru examinarea manifestărilor câmpului electric exterior în caracteristicile magnetice și de polarizabilitate ale clusterilor trimeri Cu(II)-Cu(II)-Cu(III) cu VM. Elucidarea particularităților comportării clusterului trimer cu VM în câmpul electric exterior. Prezicerea posibilității de a dirija cu anizotropia polarizabilității clusterului și cu proprietățile magnetice prin câmpul electric extern.

Aprobarea lucrării. Principalele rezultate științifice ale tezei au fost raportate la următoarele conferințe: 8th și 9th International Conferences of Young Researchers (Chișinău, Moldova: November 11–12, 2010 și November 11, 2011), 5th, 6th și 7th International Conferences on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chișinău, Moldova: September 13–17, 2010, September 11–14, 2012, September 11–14, 2014).

Publicații. Lista de publicații pe subiectul tezei conține 9 publicații (4 articole și 5 comunicări la conferințe), 1 articol și 2 rezumate sunt publicate fără coautori.

Volumul și structura tezei. Teza constă din introducere, patru capitole și concluzii generale. Bibliografia conține 213 titluri. Volumul tezei este de 113 pagini. Teza conține 29 figuri și 3 tabele.

Cuvinte-cheie: tranziții *ls- hs*, crossover de spin, despicarea tunel, interacțiunea de schimb, interacțiunea electron-deformațională, momentul magnetic, susceptibilitatea magnetică, câmpul electric exterior.

CONȚINUTUL LUCRĂRII

În **introducere** se descrie actualitatea, noutatea și semnificația științifică a tezei. **Capitolul 1** reprezintă o scurtă trecere în revistă a literaturii în domeniul de cercetare al tezei. În **capitolul 2** se elaborează abordarea teoretică microscopică pentru descrierea fenomenului crossoverului de spin în compusul $[\text{MnL}_2]\text{NO}_3$ [3]. Hamiltonianul sistemului ionilor $\text{Mn}^{\text{III}}(d^4)$ ce interacționează $H = \sum_n V_{cr}^n + \sum_n V_{ee}^n + V_{st}$ include câmpurile cristaline (V_{cr}^n), ce acționează asupra ionilor de Mn^{III} , repulsia electronică (V_{ee}^n) în interiorul fiecărui ion de Mn^{III} , și interacțiunea cooperativă electron-deformațională (V_{st}) dintre ionii de Mn^{III} , ce facilitează tranziția de spin. Operatorul câmpului cristalin are forma:

$$V_{cr} = B_2^0 Y_{2,0} + B_4^0 Y_{4,0} + B_4^4 (Y_{4,-4} + Y_{4,4}), \quad (1)$$

unde parametrii B_l^m , în modelul sarcinilor de schimb [12], sunt reprezentați ca

$$B_l^m = B_l^{m(pc)} + B_l^{m(ec)}. \text{ Componenta } B_l^{m(pc)} = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2 \langle r^l \rangle}{(R_{\alpha})^{l+1}} Y_l^{m*}(\vartheta_{\alpha}, \varphi_{\alpha}) \quad [12] \text{ depinde de}$$

pozițiile liganzilor, sarcinile lor efective, integralele radiale $\langle r^l \rangle$ pentru ionii de Mn^{III} .

$$\text{Componenta } B_l^{m(ec)} = \frac{8\pi e^2}{5} G \sum_{\alpha} \frac{S_l(R_{\alpha})}{R_{\alpha}} Y_l^{m*}(\vartheta_{\alpha}, \varphi_{\alpha}) \quad [12] \text{ este proporțională la o combinație}$$

liniară $S_l(R_{\alpha})$ a pătratelor diferitor integrale de suprapunere ale funcțiilor 3d ale ionilor de Mn și

funcțiilor de undă 2s, 2p ale liganzilor de oxigen și nitrogen [13], G este parametrul fenomenologic al modelului. Configurația d^4 dă doar un nivel cubic ${}^5E(t_2^3e)$ cu *hs*, care este

despicat de V_{cr} (2) în două stări nedegenerate ${}^5A_1^{(1)}$ și ${}^5A_1^{(2)}$ (Figura 1). Pentru a reproduce

energiile nivelelor Stark inferioare 3B_1 , 3B_2 și 3A_2 , care apar din despicarea termenului *ls* -

${}^3T_1(t_2^4)$, este luat în considerare amestecul acestei stări prin interacțiunea Coulomb cu termenii

excitați ${}^3T_1(t_2^3({}^2T_2)e)$, ${}^3T_1(t_2^3({}^2T_1)e)$, ${}^3T_1(t_2^2({}^3T_1)e^2({}^1A_1))$, ${}^3T(t_2^2({}^3T_1)e^2({}^1E))$, ${}^3T(t_2^2({}^3T_1)e^2({}^3A_2))$,

${}^3T_1(t_2e^3)$, precum și interacțiunea acestor stări cu câmpul cristalin. Spectrul energetic inferior

obținut constă din 4 nivele care se transformă conform reprezentărilor ireductibile $A_2, (B_1, B_2)$,

$A_1^{(1)}, A_1^{(2)}$ ale grupului de simetrie punctuală C_{2v} . Figura 1 arată că spectrul inferior constă din

două nivele, $ls-^3A_2$ și $hs-^5A_1^{(1)}$, bine separate de alte nivele excitate ce apar la desplicarea termenilor cubici 3T_1 și 5E , în punctul $G=7.42$, are loc schimbarea stării fundamentale. Pentru $G > 7.42$, starea fundamentală 3A_2 și cea excitată $^5A_1^{(1)}$ aparține valorilor spinului $S=1$ și 2 , respectiv. Acest domeniu este favorabil pentru crossoverul de spin în compusul $[MnL_2]NO_3$. Deoarece transformarea spinului nu cauzează schimbarea simetriei cristalului, se presupune că deformarea spontană ce acompaniază conversia spinului este total simetrică și apare ca o consecință a ocupării orbitalelor e în ionul de Mn^{III} . Deoarece în compușii cu crossover de spin,

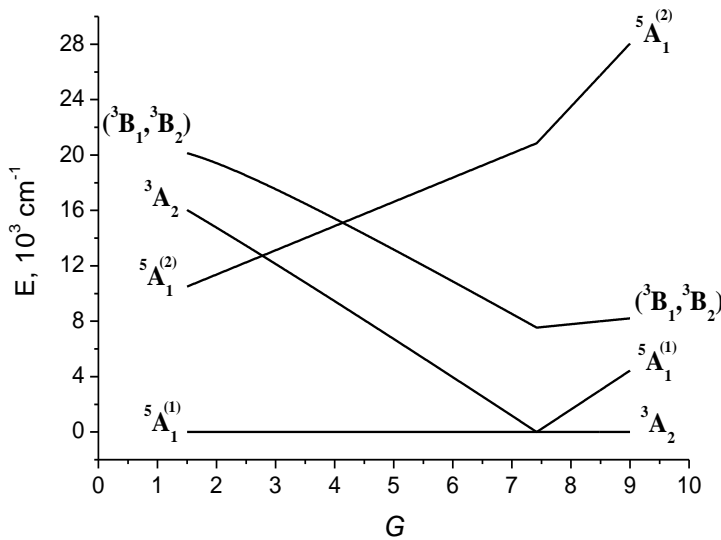


Fig.1. Energiile nivelelor inferioare ale ionului de Mn^{III} în complexul MnN_4O_2 în funcție de parametrul G al modelului sarcinilor de schimb.

Hamiltonianul H_{st} a fost obținut în forma:

$$H_{st} = -b \sum_n \tau_n - \frac{J}{2N} \sum_{n,m} \tau_n \tau_m, \quad (2)$$

unde $b = Av_1 v_2$, $J = Av_1^2$, $A = \frac{c_2}{c_1 [c_2 \Omega_0 + c_1 (\Omega - \Omega_0)]}$, $v_1 = (v_{hs} - v_{ls})/2$, $v_2 = (v_{hs} + v_{ls})/2$, v_{hs} și v_{ls} sunt

constantele de interacțiune ale Mn^{III} cu deformarea ε_1 în stările $hs-^5A_1^{(1)}$ și $ls-^3A_2$, respectiv, Ω_0 și Ω este volumul molecular și cel al celulei elementare, N este numărul de celule elementare în cristal. În baza stărilor hs și ls , matricea τ_n de dimensiunea 8×8 este diagonală cu elementele 1 și -1 , ce corespund stărilor $^5A_1^{(1)}$ și 3A_2 , respectiv. Primul termen în (2) acționează ca un câmp

mediul dintre molecule este mult mai afectat de deformare decât cel din interiorul moleculei, ca și în [14], se introduce deformarea internă $\varepsilon_1 = (\varepsilon_{xx}^1 + \varepsilon_{yy}^1 + \varepsilon_{zz}^1)/\sqrt{3}$ și externă (volum intermolecular) $\varepsilon_2 = (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2)/\sqrt{3}$, și modulele de elasticitate c_1 și c_2 , care corespund acestor deformări total simetrice. Presupunând că are loc relația aproximativă $\varepsilon_2 \approx \varepsilon_1 c_1 / c_2$,

adițional aplicat asupra fiecărei molecule ce demonstrează tranziția de tip spin crossover. Pentru un sistem de ioni de Mn^{III} , ce interacționează, problema se rezolvă în aproximația câmpului molecular. Cu ajutorul relației $\nu_1 = \sqrt{3}fR_0\Delta R$ [14] (unde f este coeficientul de elasticitate, R_0 este valoarea medie a razelor liganzilor pentru complexul MnN_4O_2 și $\Delta R = 0.08-0.11\text{\AA}$ [3] este alungirea legăturii metal - ligand la tranziția $ls \rightarrow hs$), se obține că parametrul J variază în domeniul $70-95\text{ cm}^{-1}$. În Figura 2 sunt prezentate dependențele de temperatură ale susceptibilității magnetice $\chi(T)$ și ale momentului magnetic $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ experimentale [3] și cele calculate. Este obținută o concordanță destul de bună dintre curbele observate și

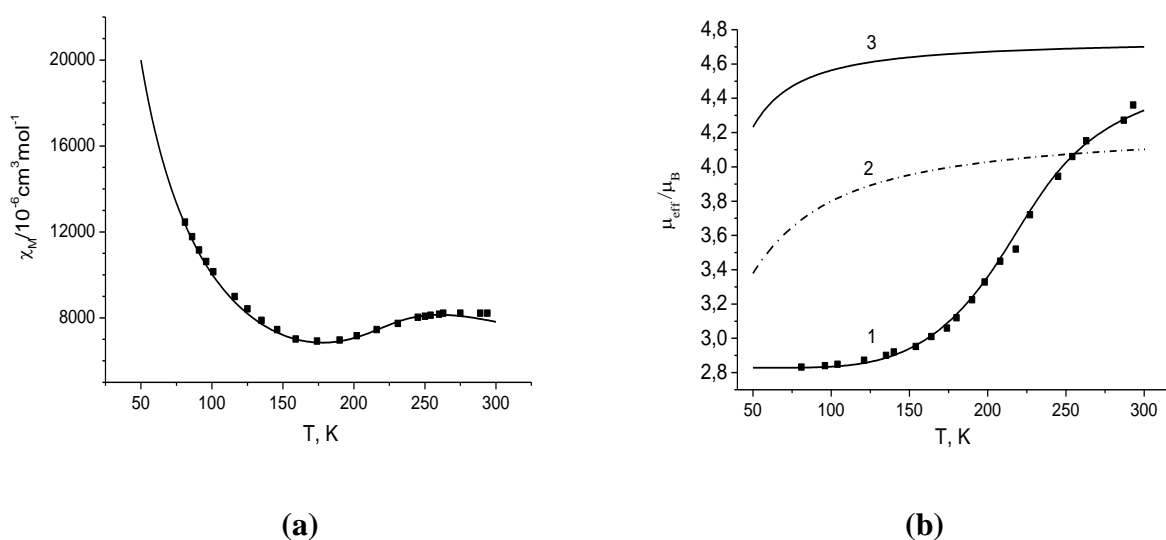


Fig.2. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice $\chi(T)$ (a) și momentului magnetic efectiv $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ (b) pentru compusul $[MnL_2]NO_3$: pătratele – datele experimentale [3]; linia continuă în Figura 2a și curba 1 în Figura 2b - calculul teoretic cu $g = 10$,

$\Delta_{hs} = \Delta - 2b = 395\text{ cm}^{-1}$, $J = 95\text{ cm}^{-1}$; curba 2 în Figura 2b – $\mu_{eff}(T)/\mu_B$, calculat neglijând interacțiunea electron-deformațională ($J = 0$), cu raportul multiplicităților de spin $g = 5/3$ și fanta energetică în câmpul cristalin $\Delta = 63\text{ cm}^{-1}$; curba 3 – $\mu_{eff}(T)/\mu_B$, calculat cu

$$J = 0, \Delta = 63\text{ cm}^{-1}, g = 10.$$

calculate pentru valorile parametrilor $\Delta_{hs} = 395\text{ cm}^{-1}$, $J = 95\text{ cm}^{-1}$ și $g = g_{hs}/g_{ls} = 10$, unde g_{hs} și g_{ls} sunt degenerările stărilor hs și ls care țin cont de diferite multiplicități de spin și densități ale stărilor vibraționale [15] corespunzătoare acestor stări (pentru χT criteriul de coincidență optimă

$(1/N)\sqrt{\sum_i (\chi_{exp}^i - \chi_{calc}^i)^2} / (\chi_{exp}^i)^2 = 0.017$). Valoarea $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ (Figura 2b, curba 1) la

temperaturi joase corespunde spinului $S = 1$. Totuși, la 293K valoarea $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ observabilă 4.36 este mai mică decât 4.9 ceea ce confirmă o tranziție de spin incompletă, în conformitate cu

clasificarea acceptată în [2]. În acest caz, în aproximația câmpului molecular, fanta dintre stările hs și ls descrește semnificativ odată cu temperatura, totuși, starea hs rămâne starea cu cea mai înaltă energie. Această observație este confirmată prin calculul dependenței populării stării hs de temperatură cu setul de parametri optimi de ajustare. În domeniul de temperaturi $T < 125$ K doar nivelul $ls-^3A_2$ este populat și $n_{hs} = 0$, iar apoi n_{hs} crește gradual odată cu temperatura. Totuși, la temperatura camerei, $n_{hs} < 1$. Deoarece datele experimentale asupra schimbării entropiei ΔS ce acompaniază tranziția de spin în compusul $[MnL_2]NO_3$ nu sunt disponibile, raportul $g = g_{hs} / g_{ls}$ a fost estimat din valoarea $\Delta S = 13.8 J K^{-1} mol^{-1}$ observată pentru alți compuși [4] cu crossover de spin ai Mn^{III} . Valoarea $g = 5.3$, calculată din ΔS [4], este aproximativ de 1.9 ori mai mică decât cea obținută pentru $[MnL_2]NO_3$. Între timp, parametrul g este o caracteristică intrinsecă a compusului care de asemenea depinde de concentrația ionilor de spin crossover [16]. Cu toate acestea, parametrul g este în concordanță cu estimarea contribuției vibraționale la schimbarea entropiei asociate cu tranziția de spin în sistemele d^4 [4]. În final, în modelul sarcinilor de schimb [12] cu ajutorul relației $\Delta_{hs} = \Delta - 2b = 395 cm^{-1}$ și Figura 1, se evaluează fanta Δ dintre stările $ls-^3A_2$ și $hs-^5A_1^{(1)}$ în câmpul cristalin. Elementele de matrice ν_{hs} și ν_{ls} (în cm^{-1}), ce contribuie la ν_1 și ν_2 , și parametrul $b = A\nu_1\nu_2$ (în cm^{-1}) (2), exprimate în termenii parametrului fenomenologic G , au forma: $\nu_{ls} = 10^3(8.6 + 22.4G)$, $\nu_{hs} = 10^3(8.6 + 11.5G)$, $b = -(1.4 + 2.8G)G$. Ținând cont că în modelul propus fanta Δ dintre stările hs și ls în câmpul cristalin este, de asemenea, o funcție de G , cu ajutorul diagramei nivelelor energetice, prezentate în Figura 1, și a expresiilor pentru ν_{ls} , ν_{hs} și b , ecuația $\Delta(G) - 2b(G) = 395 cm^{-1}$ se rezolvă și se obține $\Delta(G) = 63 cm^{-1}$, pentru $G = 7.44$. Astfel, în câmpul cristalin, nivelul hs posedă o energie puțin mai înaltă în comparație cu nivelul ls . Așadar, interacțiunea cooperativă are un rol dublu. Pe de o parte, această interacțiune redefinieste fanta dintre stările hs și ls în câmpul cristalin, facilitând creșterea ei. Pe de altă parte, în aproximația câmpului molecular, energiile nivelelor hs și ls devin dependente de temperatură și fanta energetică dintre aceste nivele descrește odată cu creșterea temperaturii. Pentru a demonstra rolul interacțiunii cooperative, în Figura 2b sunt prezentate curbele $\mu_{eff}(T) / \mu_B$, calculate cu $J = 0$. Curba 2 (Figura 2b) corespunde $\Delta = 63 cm^{-1}$ și $g = 5/3$ și ia în considerare numai multiciplitatea de spin pentru nivelele hs și ls . În calculele curbei 3 (Figura 2b) a fost luată aceeași valoare Δ și $g = 10$. Ambele curbe calculate arată o mică creștere a $\mu_{eff}(T) / \mu_B$ în domeniul de temperaturi joase. Începând cu 100K, valorile $\mu_{eff}(T) / \mu_B$ sunt, de fapt, constante. Curbele 2 și 3 nu reproduc curba observată, care prezintă o creștere

treptată a $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ în domeniul de temperaturi 125-300K (Figura 2b). Cu ajutorul expresiilor pentru ν_{ls} , ν_{hs} , b și valorilor caracteristice ale parametrilor c_1 , c_2 , Ω și Ω_0 , a fost evaluat parametrul $J = Av_1^2 = 0.9G^2$ al interacțiunii cooperative electron-deformaționale și obținută o valoare de 50cm^{-1} . Această valoare a parametrului J și cea calculată cu ajutorul valorii experimentale pentru alungirea legăturii metal-ligand la tranziția $ls \rightarrow hs$ sunt de aceeași magnitudine. Astfel, valoarea de ajustare optimă pentru J (Figura 2) se încadrează în limitele estimate.

În **capitolul 3** este elaborată o abordare microscopică teoretică pentru examinarea tranzițiilor de spin induse de transferul sarcinii (TSITS) în cristalul ce conține clusterii binucleari de *Fe-Co* ca element structural. Se presupune că ionul de *Co* este înconjurat de șase nitrojeni, în timp ce înconjurarea apropiată a fierului constă din șase carboni care formează un câmp cristalin puternic. Ca un set de bază se iau stările unei molecule *Fe-Co* cu electronii localizați ce apar din următoarele trei configurații: I. $ls - Co^{III}$, $ls - Fe^{II}$; II. $ls - Co^{II}$, $ls - Fe^{III}$; III. $hs - Co^{II}$, $ls - Fe^{III}$. Operatorul spinului total S al clusterului este definit ca $\vec{S} = \vec{S}_a + \vec{S}_b$, unde S_a și S_b sunt operatorii spinilor ionilor de *Co* și *Fe*, respectiv. Pentru stările configurației I, $S=0$. În stările din configurația a II-a, $S=0,1$. Pentru stările configurației III, valorile $S=1,2$. Stările configurațiilor I și II cu spinul $S=0$ sunt legate prin transferul electronic. Calculul elementelor de matrice ale Hamiltonianului electronic $H_e = h_0 + g$ al perechii de *Fe-Co* (unde operatorul unielectronic h_0 include energiile potențiale și cinetice ale tuturor electronilor, g descrie repulsia interelectronică) se efectuează cu ajutorul tehnicii momentului unghiular. Valorile proprii ale Hamiltonianului H_e depind de parametrul de transfer t , parametrii de schimb Heisenberg j_1 și j_2 , pentru stările configurațiilor II și III, respectiv, precum și de fantele energetice Δ_1 și Δ_2 dintre stările configurațiilor I și II, I și III. Aceste fante țin cont atât de despicierea în câmpul cristalin, precum și de despiciările care apar datorită interacțiunilor Coulomb intra- și intercentrice. Deoarece TSITS [6] este acompaniată de deformarea total simetrică a vecinătății apropiate a fiecărui ion de *Co* în cristal (lungimea legăturii *Co-N* urmează tendința $ls - Co^{III}$ ($\sim 1.9\text{Å}$) $<$ $ls - Co^{II}$ ($\sim 2\text{Å}$) $<$ $hs - Co^{II}$ ($\sim 2.1\text{Å}$) $\rightarrow \Delta R_1 = 0.1\text{Å}$, $\Delta R_2 = 0.2\text{Å}$ [6]), se consideră numai interacțiunea ionilor de *Co* cu această deformare descrisă prin următorul Hamiltonian:

$$H_{st} = -B_1 \sum_n \tau_1^n - B_2 \sum_n \tau_2^n - \frac{J_1}{N} \sum_{n,m} \tau_1^n \tau_2^m - \frac{J_2}{2N} \sum_{n,m} \tau_1^n \tau_1^m - \frac{J_3}{2N} \sum_{n,m} \tau_2^n \tau_2^m \quad (3)$$

unde primii doi termeni redefinesc fantele energetice Δ_1 și Δ_2 , și acționează ca câmpuri adiționale aplicate la fiecare ion de cobalt, n numerotează clusterii de *Fe-Co* în cristal, N este numărul total al clusterilor, $B_1 = Aw_1\nu_1$, $B_2 = Aw_1\nu_2$, $J_1 = A\nu_1\nu_2$, $J_2 = A\nu_1^2$, $J_3 = A\nu_2^2$, iar A posedă aceeași formă ca în (2), $\nu_1 = (w_2 + w_3 - 2w_1)/2$, $\nu_2 = (w_2 - w_3)/2$ și w_1, w_2, w_3 sunt constantele de interacțiune cu deformarea total simetrică în stările configurațiilor I, II și III, respectiv, matricele τ_1^n, τ_2^n și I^n sunt determinate după cum urmează:

$$\tau_1^n = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_1^0 & 0 \\ 0 & 0 & I_2^0 \end{pmatrix}; \tau_2^n = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_1^0 & 0 \\ 0 & 0 & -I_2^0 \end{pmatrix}; I^n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & I_1^0 & 0 \\ 0 & 0 & I_2^0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

aici „0” pe diagonalele matricelor τ_1^n și τ_2^n corespunde singurei stări care provine din configurația I, I_1^0 și I_2^0 sunt matricele unitate de dimensiunile 24 și 72 (degenerarea după spinul clusterului și după poziția electronilor neîmperecheați în ionii *ls-Co^{II}*, *hs-Co^{II}* și *ls-Fe^{III}*), ce acționează în spațiile stărilor configurațiilor II și III, respectiv. Hamiltonianul total al cristalului este prezentat ca $H = \sum_n H_e^n + H_{st}$. În aproximația câmpului molecular valorile proprii ale

acestui Hamiltonian pot fi scrise în forma următoare:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= -(J_1 + J_2)\bar{\tau}_1 - (J_1 + J_3)\bar{\tau}_2 + \tilde{\Delta}_1 + \frac{3}{2}j_1, (g_1 = 5), \varepsilon_{2,3} = \frac{1}{2} \left(-(J_1 + J_2)\bar{\tau}_1 - (J_1 + J_3)\bar{\tau}_2 + \tilde{\Delta}_1 + \frac{3}{2}j_1 \mp U \right), (g_{2,3} = 1), \\ \varepsilon_4 &= -(J_1 + J_2)\bar{\tau}_1 - (J_1 + J_3)\bar{\tau}_2 + \tilde{\Delta}_1 - \frac{1}{2}j_1, (g_4 = 18), \varepsilon_5 = -(J_2 - J_1)\bar{\tau}_1 + (J_3 - J_1)\bar{\tau}_2 + \tilde{\Delta}_2 + \frac{5}{2}j_2, (g_5 = 27) \\ \varepsilon_6 &= -(J_2 - J_1)\bar{\tau}_1 + (J_3 - J_1)\bar{\tau}_2 + \tilde{\Delta}_2 - \frac{3}{2}j_2, (g_6 = 45), \end{aligned} \quad (5)$$

unde $U = \sqrt{\left(-(J_1 + J_2)\bar{\tau}_1 - (J_1 + J_3)\bar{\tau}_2 + \tilde{\Delta}_1 + \frac{3}{2}j_1 \right)^2 + 24t^2}$, numerele g_i date în paranteze indică

degenerarea stărilor perechii de *Fe-Co* în câmpul molecular, $\tilde{\Delta}_1 = \Delta_1 - B_1 - B_2$, $\tilde{\Delta}_2 = \Delta_2 - B_1 + B_2$, $\bar{\tau}_1$ și $\bar{\tau}_2$ sunt valorile medii ale deformărilor care se supun sistemului de ecuații selfconsistente.

Exprimând parametrii $\nu_1 = \sqrt{3}fR_0(\Delta R_1 + \Delta R_2)$ și $\nu_2 = \sqrt{3}fR_0(\Delta R_1 - \Delta R_2)$ prin alungirile ΔR_1 și ΔR_2 , se obțin următoarele valori $J_1 = -17.4\text{cm}^{-1}$, $J_2 = 50\text{cm}^{-1}$, $J_3 = 6.1\text{cm}^{-1}$ pentru parametrii interacțiunii electron-deformaționale. Se presupune că în perechile *ls-Co^{II}-ls-Fe^{III}* și *hs-Co^{II}-ls-Fe^{III}* are loc schimbul feromagnetic [17], și parametrii j_1 și j_2 , care descriu superschimbul mediat de punțile de cianură, au valorile tipice $j_1 = j_2 = 5\text{cm}^{-1}$. Pentru a înțelege scenariul TSITS, se examinează influența parametrilor caracteristici ai sistemului asupra proprietăților sale

magnetice. Cu acest scop, se consideră patru situații calitativ diferite: (a) $\Delta_1 < \Delta_2$, $t \sim \Delta_1$; (b) $\Delta_1 < \Delta_2$, $t \ll \Delta_1$; (c) $\Delta_2 < \Delta_1$, $t \sim \Delta_2$; (d) $\Delta_2 < \Delta_1$, $t \ll \Delta_2$. Deoarece TSITS observată [6] are loc în domeniul de temperaturi 4.2–293K, se presupune că fantele energetice Δ_1, Δ_2 iau valori în intervalul 0 – 600 cm^{-1} . În cazul când $\Delta_1 < \Delta_2$, $t \sim \Delta_1$, până la temperatura de 125K, momentul magnetic $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ este neglijabil (Figura 3, curba 1). Creșterea ulterioară a temperaturii conduce la creșterea $\mu_{eff}(T)/\mu_B$. Totuși, valoarea $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ la T=300K este aproape $2\mu_B$, astfel

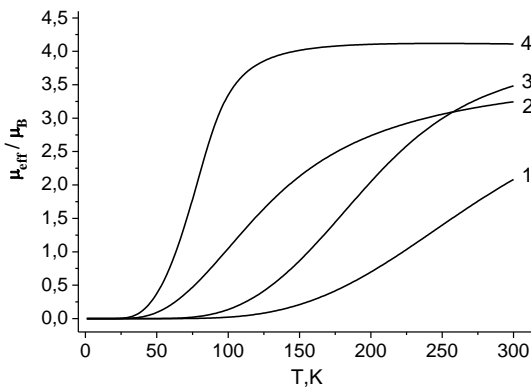


Fig.3 Variația termică a momentului magnetic pentru diferite seturi de parametri:

- (1) $t = 300\text{ cm}^{-1}, \Delta_1 = 300\text{ cm}^{-1}, \Delta_2 = 600\text{ cm}^{-1}$;
- (2) $t = 50\text{ cm}^{-1}, \Delta_1 = 300\text{ cm}^{-1}, \Delta_2 = 600\text{ cm}^{-1}$;
- (3) $t = 300\text{ cm}^{-1}, \Delta_1 = 600\text{ cm}^{-1}, \Delta_2 = 300\text{ cm}^{-1}$;
- (4) $t = 50\text{ cm}^{-1}, \Delta_1 = 600\text{ cm}^{-1}, \Delta_2 = 300\text{ cm}^{-1}$.

$4.2\mu_B$ (Figura 3, curba 4). Rezultatele obținute se explică cu ajutorul schemelor nivelelor energetice date în Figura 4. Când $t \sim \Delta_1$ și $t \gg J_1, J_2, J_3$, energiile nivelelor clusterului practic nu depind de temperatură (Figura 4a). Nivelele 2 și 4 aparțin valorilor de spin $S=0$ și $S=1$, respectiv. Fanta energetică dintre aceste nivele este, în principal, determinată de $t=300\text{ cm}^{-1}$, în timp ce energiile ε_1 și ε_4 sunt aproximativ egale datorită valorilor mici ale j_1 în sistemele cu punți de cianură. Deoarece gradul de degenerare a nivelului 4 ($S=1$) este $g_4=18$, contribuția acestui nivel la $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ devine semnificativă, în pofida fantei largi dintre nivelele 2 și 4. În același timp, valoarea maximă a $\mu_{eff}(T)/\mu_B$, atinsă la 300 K, este $2\mu_B$. Pentru $\Delta_1 < \Delta_2$, descreșterea parametrului t conduce la o dependență de temperatură nesemnificativă a energiilor nivelelor. Energia nivelului 4 (Figura 4b) descrește, ceea ce conduce la valori ale $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ mai mari, în comparație cu cele descrise de curba 1. Când $\Delta_2 < \Delta_1$ și $t \sim \Delta_2$, nivelul 6 este primul

se observă o conversie de spin incompletă. Pentru $\Delta_1 < \Delta_2$, $t \ll \Delta_1$ (Figura 3, curba 2), valorile $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ le depășesc semnificativ pe cele prezentate prin curba 1, începând cu temperatura de 37K. Pentru $\Delta_2 < \Delta_1$, $t \sim \Delta_2$ (Figura 3, curba 3), în domeniul de temperaturi 75 – 250K $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ se amplasează între curbele 1 și 2, iar la $T > 250K$, valorile $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ corespunzătoare curbei 3 le depășesc pe cele prezentate în curba 2. Pentru $\Delta_2 < \Delta_1$, $t \ll \Delta_2$, $\mu_{eff}(T)/\mu_B$ crește abrupt, începând cu temperatura de 25 K, și la T=150 K atinge valoarea sa maximă

excitat (Figura 4c), fanta energetică dintre acest nivel și cel fundamental este aproximativ de 800 cm^{-1} și, de aceea, până la $T=250 \text{ K}$, valorile $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (Figura 3, curba 3) sunt mai mici decât cele din curba 2 și mai mari decât cele din curba 1. Pentru $\Delta_2 < \Delta_1$, $t \ll \Delta_2$ pot fi atinse valorile cele mai mari pentru $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$, fiindcă energiile ε_6 și ε_5 , ce corespund spinului $S=2$ și 1 , descresc odată cu creșterea temperaturii. Form-funcția spectrului Mössbauer este calculată cu ajutorul formulei:

$$F(\Omega) = \frac{1}{Z} \sum_i \text{Exp}\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \frac{\Gamma}{(\Omega - \delta_i \pm \frac{1}{2} \Delta E_i^Q)^2 + \Gamma^2} g_i, \quad (6)$$

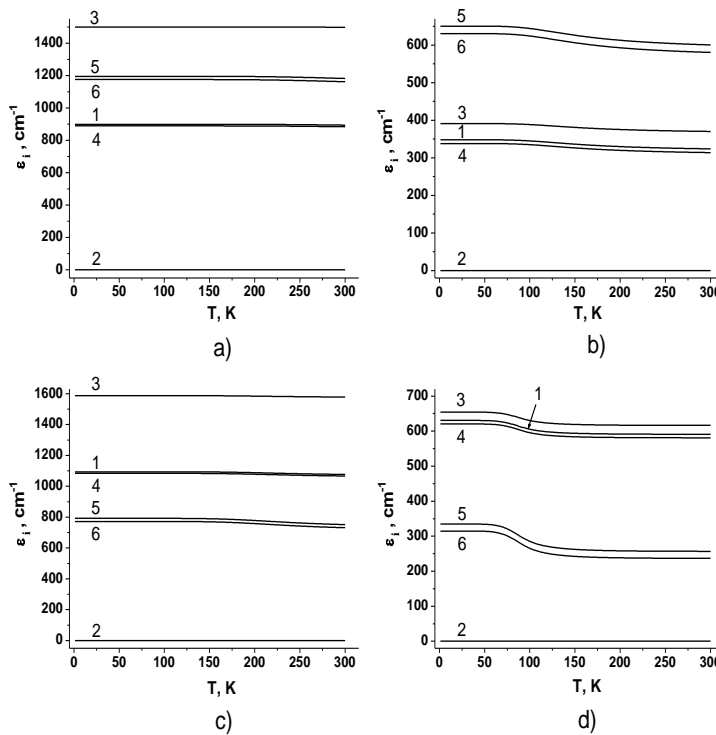


Fig.4 Nivelele energetice ale clusterului Co-Fe în aproximația câmpului molecular pentru același set de parametri ca și în Figura 3 (curbele 1-4)

$\delta(Fe^{III}) = -0.02 \text{ mm/s}$, $\Delta E^Q(Fe^{III}) = 0.98 \text{ mm/s}$. Două exemple ale dependenței spectrelor Mössbauer de temperatură sunt prezentate în Figura 5. În legenda Figurii 5, împreună cu parametrii-cheie, sunt date și contribuțiile procentuale ale stărilor 1, 4; 5, 6; 2 și 3 în spectrul total. Când $\Delta_1 = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$ și $t = 300 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5a), parametrii spectrului Mössbauer pentru stările 2 și 3 rămân practic independenți de temperatură și posedă valorile

unde ΔE_i^Q și δ^i sunt despicierea cuadripolară și deplasarea izomerică în starea i a clusterului $Fe-Co$ în câmpul molecular, Z este suma statistică, Γ este semilățimea liniei. În stările $i = 1, 4-6$, valorile medii ale ΔE_i^Q și δ^i sunt: $\Delta E_i^Q = e^2 Q_n Q(Fe^{III})/2$, $\delta^i = \delta(Fe^{III})$, Pentru stările tunel $i=2,3$, care reprezintă o superpoziție a stărilor Fe^{III} și Fe^{II} , parametrii δ^i și ΔE_i^Q sunt calculați cu ajutorul funcțiilor clusterului în câmpul molecular și valorilor $\delta(Fe^{II}) = 0.02 \text{ mm/s}$,

$$\Delta E^Q(Fe^{II}) = 0.2 \text{ mm/s}$$

$\delta_2 = 0.004 \text{ mm/s}$, $\delta_3 = -0.004 \text{ mm/s}$, $\Delta E_2^O = 0.51 \text{ mm/s}$, $\Delta E_3^O = 0.67 \text{ mm/s}$ care diferă de cele pentru stările 1, 4–6. La 77K spectrul este constituit dintr-un dublet cu parametrii egali cu δ_2 și ΔE_2^O . Doar la 250K contribuția nivelelor 1 și 4–6 devine observabilă și constituie aproximativ 18%. Spectrul total se lărgeste nesemnificativ. Totuși, la 300K intensitatea spectrului care apare de la nivelele 1, 4–6 crește, și în spectrul total pot fi observate două dublete. La 300K, contribuția stărilor 1, 4–6 se ridică la 37.2%. Pentru $\Delta_1 = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$ și $t = 50 \text{ cm}^{-1}$, ΔE_2^O și δ_2 aproximativ ating valorile 0.3 mm/s și 0.015 mm/s , respectiv, în domeniul 50–300K. Aceste valori diferă de $\Delta E^O(Fe^{II})$ și $\delta(Fe^{II})$. În același timp, contribuția

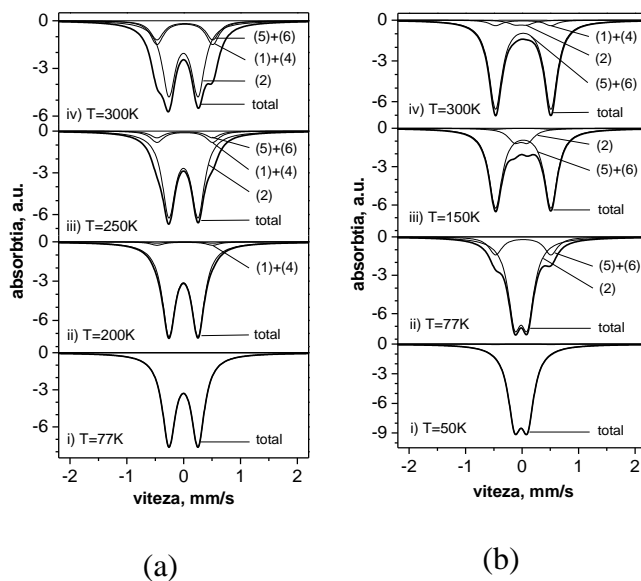


Fig.5 Dependența de temperatură a spectrului Mössbauer în cazurile:

(a) $t = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_1 = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$;

(b) $t = 50 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_1 = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 300 \text{ cm}^{-1}$.

Contribuțiile relative de la nivele în aproximația câmpului molecular: **(a)** (i) T=77K, 2: 100%; (ii) T=200K, 1,4: 3.6%; 5,6:1.4%; 2:95%; (iii) T=250K, 1,4: 11.3%; 5,6:6.7%; 2:82%; (iv) T=300K, 1,4: 20.6%; 5,6:16.6%; 2:62.8%; **(b)** (i) T=50K, 5, 6: 0.7%; 2:99.3%; (ii) T=77K, 5, 6:19.3%; 2:80.7%; (iii) T=150K, 1,4: 1.1%; 5,6:85.8%; 2:13.1%; (iv) T=300K, 1,4: 5.7%; 5,6:90.1%; 2:4%; 3:0.2%.

majoră provine din configurația I. La temperatura de 50K spectrul reprezintă un singur dublet. Deja la 150K contribuția stărilor 1 și 4-6 se mărește considerabil și apare un spectru care constă din două dublete cu rata intensităților 1.2:1. În fine, la T=300K, contribuția parțială de la stările 1, 4-6 la intensitatea spectrului total reprezintă 88.9%. Prin urmare, contribuția stării 2 se diminuează semnificativ. Un alt tablou apare atunci când ordinul stărilor localizate din configurațiile II și III este invers ($\Delta_1 > \Delta_2$). Pentru $t \sim \Delta_2$ la temperaturi joase spectrul conține un dublet Mössbauer cu parametrii medii: $\delta_2 = 0.01 \text{ mm/s}$, $\Delta E_2^O = 0.44 \text{ mm/s}$. Deja la 200K spectrul constă din două dublete care apar din stările 2, 5 și 6, respectiv. Contribuția stărilor 5 și 6 devine observabilă datorită degenerării lor înalte.

La 200K intensitatea componentei spectrului care își ia originea din aceste stări reprezintă 22.4% și, împreună cu liniile centrale asociate cu starea 2, spectrul conține două pante slab distinse. Odată cu creșterea temperaturii,

spectrul parțial care provine din stările 5 și 6 se mărește în intensitate până la 64.6%. Însă, patru linii în spectru se văd foarte bine. Figura 5b demonstrează transformările spectrului pentru $\Delta_1 > \Delta_2$ și $t \ll \Delta_1, \Delta_2$. În acest caz, la temperaturi joase, spectrul conține un dublet cu deplasarea izomerică și desplicarea cuadripolară, ce diferă nesemnificativ de $\delta(Fe^{II}), \Delta E^Q(Fe^{II})$. Odată cu creșterea temperaturii, are loc popularea stărilor cu energii înalte și la $T=150K$ contribuția ionilor de Fe^{III} la spectrul total reprezintă 86.9%. În final, la temperatura camerei spectrul reprezintă un dublet cu aria de 95.7%, care apare din Fe^{III} . Astfel, în acest caz, TSITS poate fi considerată ca una aproape completă. Calculele, de asemenea, arată evident că în cazul când $\Delta_1 > \Delta_2$ și $t \ll \Delta_2$, creșterea fantei Δ_1 conduce la conversia totală a ionilor $ls-Fe^{II}$ în ionii $ls-Fe^{III}$. Simularea spectrelor Mössbauer demonstrează clar că TSITS completă poate avea loc când: (i) $t \ll \Delta_1, \Delta_2$; (ii) $\Delta_2 < \Delta_1$. Datele experimentale asupra spectrelor Mössbauer ale fazei cristaline roșii [6] a compusului cluster $\{[Co(tmphen)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ confirmă acest scenariu: de fapt, toți ionii de $ls-Fe^{II}$ prezenți în cristal la temperatura de 4.2K se transformă în ionii $ls-Fe^{III}$ la temperaturi înalte. Spectrele experimentale Mössbauer nu evidențiază prezența stărilor de cluster, care reprezintă o superpoziție a stărilor ionilor de Fe^{III} și Fe^{II} .

În **capitolul 4** se examinează manifestările câmpului electric dc în caracteristicile magnetice și de polarizabilitate ale clusterilor trinucleari $d^9-d^9-d^8$ cu VM. Clusterii trinucleari $[Cu_3^{7+}]$ și $[Cu_3(\mu-S)_2]^{3+}$ cu VM [9,10] exemplifică aceste sisteme. Hamiltonianul total al clusterului se scrie în forma:

$$H = H_0 - dE \quad (7),$$

unde H_0 este Hamiltonianul clusterului izolat, cu valorile proprii $\varepsilon(2S+1 A) = (-1)^S(-2p+J) - J$, $\varepsilon(2S+1 E) = (-1)^S(p+J) - J$, unde p și J sunt parametrii de transfer și de schimb Heisenberg, respectiv, $A = A_2$ și A_1 pentru spinii $S = 0$ și 1, respectiv, A_1, A_2 și E sunt reprezentările ireductibile ale grupei C_{3v} a simetriei clusterului, al doilea termen în Ec.(7) descrie interacțiunea momentului dipolar d al clusterului cu câmpul electric extern dc de intensitatea E , plasat în planul triunghiului echilateral format din ionii clusterului. Matricele d_x și d_y constau din blocuri tridimensionale, numerotate prin valoarea spinului total S și proiecția sa M . Aceste blocuri au următoarea formă:

$$d_x = \frac{d_0}{2} \begin{pmatrix} 2S+1 A & 2S+1 E_a & 2S+1 E_b \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad d_y = \frac{d_0}{2} \begin{pmatrix} 2S+1 A & 2S+1 E_a & 2S+1 E_b \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

aici $d_0 = -eR$ este momentul dipolar al clusterului cu golul total localizat, R fiind distanța dintre ionul cu golul total localizat și centrul triunghiului format de ionii clusterului, $\alpha = x, y, \beta = y, x$ pentru spinii $S = 1$ și 0 , respectiv. Comportamentul sistemului în câmpul electric extern, care formează cu axa x unghiul φ este guvernat de doi parametri adimensionali $x = J/|p|$ și $y = d_0 E/|p|$, unde x caracterizează aranjarea mutuală a nivelelor clusterului izolat, iar y descrie concurența dintre delocalizarea intracluster a golului și interacțiunea clusterului cu câmpul electric extern. Câmpul electric extern conduce la următoarele efecte (Figura 6): (i) desplicarea nivelelor E dublu degenerate; (ii) micșorarea energiei stării fundamentale cu creșterea intensității câmpului; (iii) schimbarea spinului stării fundamentale (Figurile 6c, 6d); (iv) dependența energiilor nivelelor clusterului de direcția câmpului electric dc . Polarizabilitatea clusterului, adică abilitatea acestuia de a căpăta un moment dipolar în câmpul electric extern dc , este cauzată de localizarea golului „extra” în clusterul $d^9 - d^9 - d^8$ sub acțiunea acestui câmp. Magnitudinea \bar{d} a vectorului momentului mediu dipolar și componentele sale \bar{d}_x și \bar{d}_y sunt calculate astfel:

$$\bar{d} = (\bar{d}_x^2 + \bar{d}_y^2)^{1/2}, \quad \bar{d}_x = \frac{\text{Tr}\left(\text{Exp}\left(-\frac{H}{kT}\right)d_x\right)}{\text{Tr}\left(\text{Exp}\left(-\frac{H}{kT}\right)\right)}, \quad \bar{d}_y = \frac{\text{Tr}\left(\text{Exp}\left(-\frac{H}{kT}\right)d_y\right)}{\text{Tr}\left(\text{Exp}\left(-\frac{H}{kT}\right)\right)}, \quad (9)$$

În stările delocalizate A și E , valorile medii ale \bar{d}_x și \bar{d}_y sunt nule (8). În stările cu valență fixă, clusterii posedă momente dipolare. Câmpul electric favorizează tranziția între aceste stări. Manipulând cu magnitudinea și direcția câmpului aplicat, pot fi obținute diferite tipuri de dependențe de temperatură ale momentului dipolar al clusterului. În cazul $p < 0, x = 0.6, \varphi = 0$ (Figura 7), polarizabilitatea clusterului demonstrează un comportament anizotrop. La temperaturi joase doar nivelul ce provine din starea 3A_1 este populat. În starea 3A_1 componentele \bar{d}_x și \bar{d}_y dispar (vezi Ec.(8)). Starea 3A_1 capătă un moment dipolar când starea 3E cu același spin este amestecată la starea 3A_1 de către câmpul electric. Deci, pentru starea 3A_1 , valori apreciabile ale \bar{d}_x și \bar{d}_y apar dacă energia caracteristică interacțiunii cu câmpul electric depășește fanta energetică $3p$ dintre stările 3A_1 și 3E . Figura 7 demonstrează că pentru $y > 1$ magnitudinea parametrilor $|\bar{d}_y/d_0|$ și $|\bar{d}/d_0|$ crește semnificativ cu creșterea parametrului y . În cazul când $p \ll d_0 E$ și starea fundamentală în absența câmpului este ${}^{2S+1}E$ (Figura 6b), valorile medii ale

parametrilor \bar{d}_x/d_0 , \bar{d}_y/d_0 sunt: $\frac{\bar{d}_x}{d_0} = \frac{1}{2} \cos \varphi \tanh\left(\frac{d_0 E}{kT}\right)$, $\frac{\bar{d}_y}{d_0} = \frac{1}{2} \sin \varphi \tanh\left(\frac{d_0 E}{kT}\right)$. La

temperaturi joase, $\bar{d}_x/d_0 \rightarrow \frac{1}{2} \cos \varphi$, $\bar{d}_y/d_0 \rightarrow \frac{1}{2} \sin \varphi$. Pentru $\varphi = \pi/6$ și valorile y cuprinse

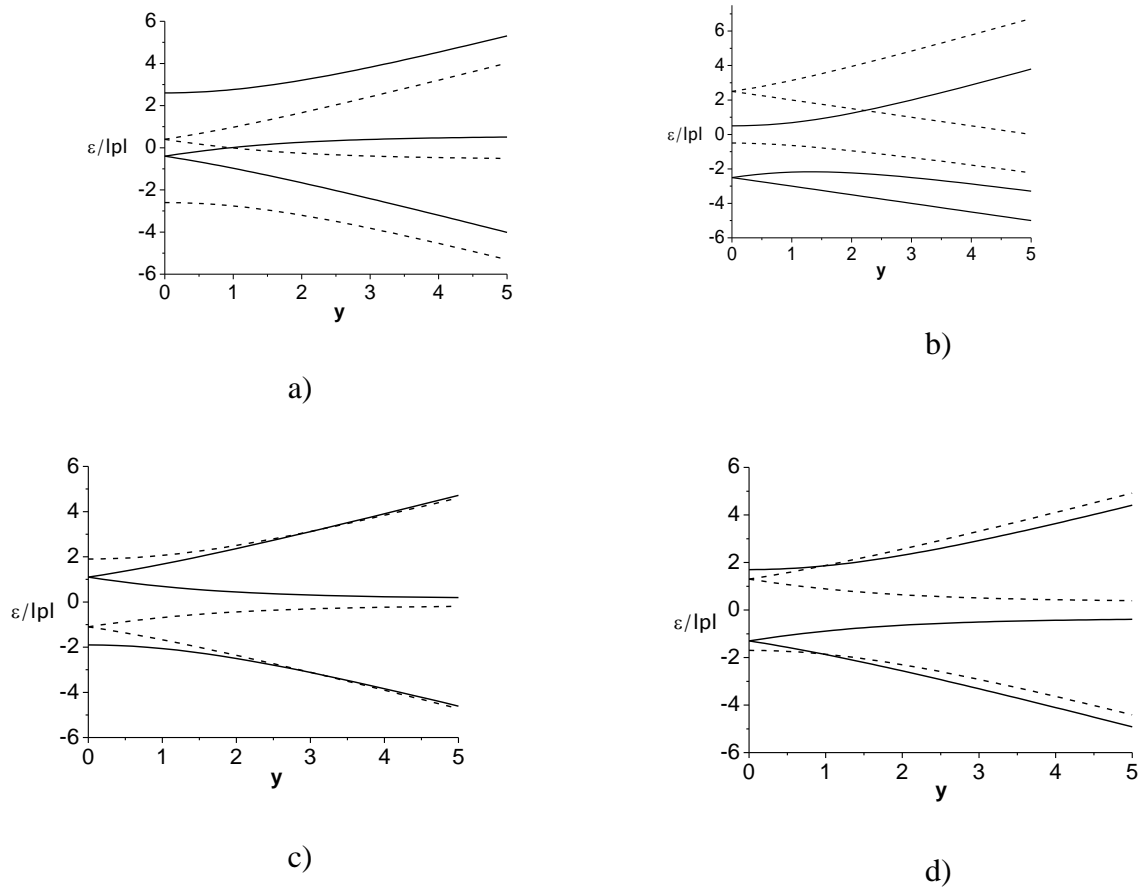


Fig.6 Nivelele energetice ale clusterului $d^9 - d^9 - d^8$, în funcție de $y = d_0 E / |p|$, calculate cu:

- a) $p < 0, x = 0.6, \varphi = 0$; b) $p < 0, x = -1.5, \varphi = \pi/6$; c) $p > 0, x = 0.1, \varphi = 0$;
d) $p < 0, x = -0.3, \varphi = 0$. — $S = 0$, --- $S = 1$.

în intervalul $0.5 - 5$, curbele \bar{d}_x/d_0 , \bar{d}_y/d_0 și \bar{d}/d_0 își iau originea din punctele $\sqrt{3}/4, 1/4$ și $1/2$, respectiv. În același timp, la temperaturi mai înalte, magnitudinile momentului dipolar mediu și componentele sale descresc odată cu micșorarea parametrului y . Anizotropia polarizabilității mai poate fi observată, deoarece la diferite intensități ale câmpului electric extern componenta \bar{d}_x/d_0 depășește \bar{d}_y/d_0 . O dependență de temperatură nemonotonă a \bar{d}_x/d_0 , $|\bar{d}_y/d_0|$ și \bar{d}/d_0 are loc pentru $p > 0, x = 0.1, \varphi = 0$ și $y < 3$. În acest caz, odată cu creșterea temperaturii, valorile medii \bar{d}_x/d_0 , $|\bar{d}_y/d_0|$ și \bar{d}/d_0 , la început cresc, atingând maximumul și apoi descresc. Pentru valorile y mai mari, dependența de temperatură a \bar{d}/d_0 și a \bar{d}_x/d_0 ,

$|\bar{d}_y/d_0|$ devine monotonă, valorile acestora descresc în tot intervalul de temperaturi. Aceste rezultate sunt calitativ explicate în teză, analizând dependența nivelelor energetice de câmp. Când direcția câmpului electric coincide cu axa y , $\bar{d}_x = 0$ și momentul dipolar este orientat de-a

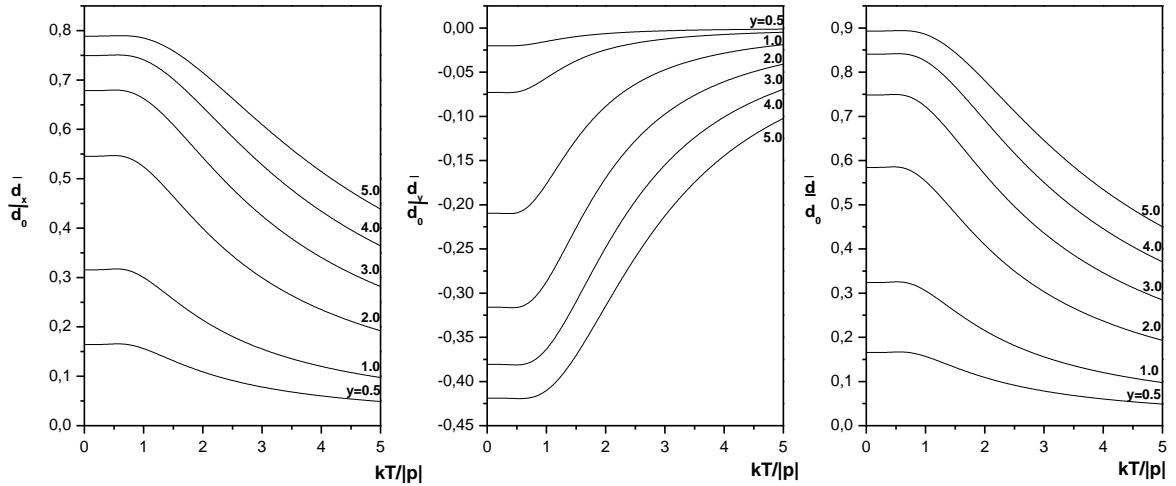


Fig.7 Dependența de temperatură a momentului mediu dipolar \bar{d}/d_0 și a componentelor sale \bar{d}_x/d_0 calculate cu $p < 0, x = 0.6, \varphi = 0$ pentru diferite intensități ale câmpului electric extern.

lungul axei y . Astfel, valorile \bar{d}/d_0 sunt cele mai mari, întrucât maximul de localizare al golului „extra” este atins. Momentul dipolar \bar{d}/d_0 , la temperaturi joase, în funcție de direcția câmpului electric, este ilustrat în Figura 8. Se vede că cel mai pronunțat efect este produs de câmpurile orientate spre vârfurile triunghiului format din ionii clusterului, fiindcă localizarea electronului, cauzată de câmpul electric, este maximă și \bar{d}/d_0 capătă valoarea maximă 0.92. Valorile \bar{d}/d_0 sunt minime, când direcția câmpului electric coincide cu bisectoarele unghiurilor triunghiului echilateral format de ionii clusterului. Rezultatul obținut arată posibilitatea de a manipula cu polarizabilitatea clusterului trinuclear prin schimbarea direcției câmpului electric. În Figura 9 este demonstrat că, la temperaturi joase, pentru $p < 0, \varphi = 0$ și $x = -0.1, -0.2$ și -0.3 , momentul dipolar \bar{d}/d_0 , crește lent în funcție de intensitatea câmpului electric, apoi valoarea lui se schimbă brusc. Cu creșterea ulterioară a valorii y , are loc creșterea treptată a momentului dipolar \bar{d}/d_0 . Se arată că pentru aceste valori ale lui x creșterea abruptă a \bar{d}/d_0 este acompaniată de schimbarea spinului stării fundamentale (Figura 6d) din $S = 1$ în $S = 0$. Cu toate acestea, fundamental devine nivelul care provine din despicarea termenului 1E , pentru care

condițiile de apariție a polarizabilității clusterului sunt mult mai prielnice. O creștere monotonă a \bar{d}/d_0 , în funcție de y , este obținută pentru $x=0.3$ și -0.7 . Pentru $x=-0.7$, \bar{d}/d_0 crește lent de la 0.52 până la 0.95, fiindcă pentru toate valorile y starea fundamentală provine din nivelul E , și doar o mică valoare a interacțiunii cu câmpul extern este suficientă pentru a produce o valoare nenulă a \bar{d}/d_0 . O creștere mult mai pronunțată a \bar{d}/d_0 , pentru $x=0.3$, are loc deoarece mărirea intensității câmpului duce la apropierea nivelului fundamental, care provine din starea 3A_1 și cel care apare din starea 1E . În capitolul 4, de asemenea, se examinează dependența momentului magnetic efectiv μ/μ_B de intensitatea câmpului electric exterior. Se demonstrează

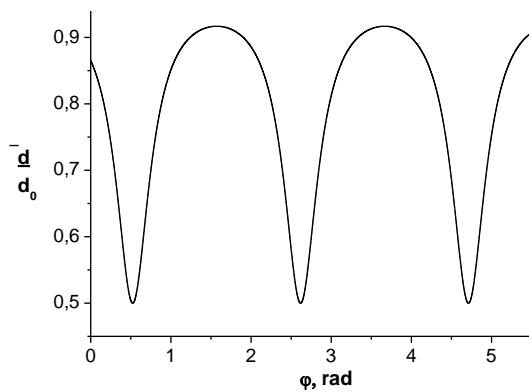


Fig.8 Dependenta momentului mediu dipolar la temperaturi joase de directia campului electric dc pentru parametrii $p < 0$, $x = -0.7$, $y = 3$.

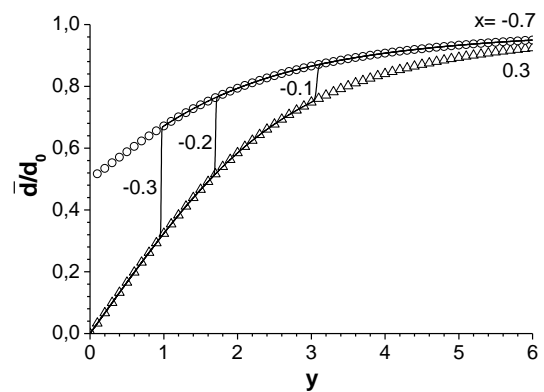


Fig.9 Momentul mediu dipolar \bar{d}/d_0 la temperaturi joase, în funcție de câmpul electric extern, pentru $p < 0$, $\varphi = 0$ și diferite valori ale parametrului x : triunghiuri – $x = 0.3$; cercuri – $x = -0.7$; linii continue – $x = -0.3, -0.2, -0.1$.

că, cu ajutorul câmpului electric, valoarea μ/μ_B poate fi schimbată semnificativ. Pentru $p < 0$, $\varphi = 0$, $x = -0.3$ și $kT/|p| = 0$ (Figura 10), μ/μ_B manifestă o dependență treptată de intensitatea câmpului electric. Astfel, pentru $y < 0.96$, la temperaturi joase, μ/μ_B capătă valoarea $2.83\mu_B$, care corespunde stării fundamentale cu $S = 1$ (Figura 6d). Pentru $y = 0.96$, μ/μ_B descrește brusc și devine egal cu zero pentru $y > 0.96$. Un astfel de comportament al μ/μ_B poate fi ușor explicat prin schimbarea spinului stării fundamentale din $S = 1$ în $S = 0$ pentru $y = 0.96$ (Figura 6d), precum și prin popularea nulă a primului nivel excitat la $kT/|p| = 0$. Odată cu creșterea temperaturii, dependența μ/μ_B de intensitatea câmpului electric devine mai netedă. Deoarece pentru $y < 0.96$, $kT/|p| = 0.2, 0.5$ și 1.5 primul nivel excitat cu $S = 0$ începe să se populeze, valorile momentului magnetic în intervalul $0 < y < 0.96$ sunt mai joase decât

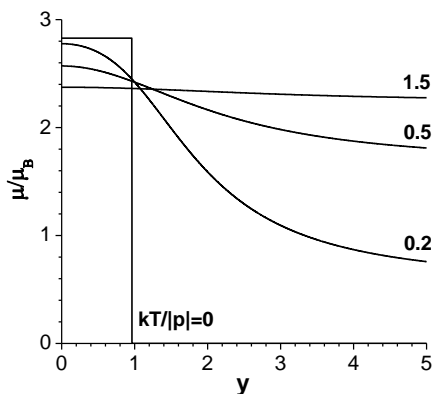


Fig.10 Dependența momentului magnetic efectiv de temperatură și de câmp calculată cu parametrii (a) $p < 0$, $\varphi = 0$, $x = -0.3$;

(b) $p > 0$, $\varphi = 0$, $x = 0.1$

temperaturii conduce la o populare uniformă a nivelului fundamental de spin și a primului nivel excitat, μ/μ_B devine independent de intensitatea câmpului electric extern și atinge o valoare intermediară $2.37\mu_B$. Clusterii cu VM examinați pot fi considerați ca multiferoici de tipul II, pentru care momentul magnetic (electric) poate fi schimbat prin câmpul electric (magnetic). Pe lângă efectele descrise, cel mai important impact al câmpului electric extern este anizotropia prezisă a polarizabilității cauzată de acest câmp.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Pentru a explica fenomenul tranziției de spin în compusul $[\text{MnL}_2]\text{NO}_3$, a fost elaborat un model teoretic nou. Modelul ia în considerare câmpul cristalin cu simetrie joasă, care acționează asupra ionului de Mn, precum și interacțiunea cooperativă electron-deformațională de rază mare ce facilitează tranziția de spin. În modelul sarcinilor de schimb al câmpului cristalin care ține cont de efectele de covalență a fost construită diagrama nivelelor energetice pentru un singur ion de Mn^{III} în înconjurarea liganzilor de simetrie C_{2v} . A fost determinat domeniul parametrilor câmpului cristalin pentru care spectrul energetic inferior al ionului de Mn^{III} constă din două nivele nedegenerate cu spinul $S=1$ și $S=2$, și starea cu $S=1$ este fundamentală. A fost demonstrat că interacțiunile cooperative care apar din cuplajul stărilor electronice ale ionului de Mn^{III} cu deformarea total simetrică sunt de rază mare și aproximația câmpului molecular este aplicabilă în acest caz. A fost arătat că estimarea microscopică și semiempirică a parametrului caracteristic acestei interacțiuni dă valori de același ordin de mărime. Se demonstrează că această

$2.83\mu_B$. Pentru valorile y mai mari decât 0.96, fanta dintre nivelul fundamental cu $S = 0$ și primul excitat cu $S = 1$ crește nesemnificativ cu creșterea parametrului y . De aceea, principala contribuție la momentul magnetic pentru $kT/|p| = 0.2$ și $y > 0.96$ provine de la nivelul cu $S = 0$, și μ/μ_B descrește treptat cu creșterea valorii y . În același interval de valori ale parametrului y , la temperatura $kT/|p| = 0.5$, popularea primului nivel excitat devine mai înaltă, și schimbarea μ/μ_B în tot intervalul examinat al valorilor y devine mai puțin pronunțată. Creșterea ulterioară a

interacțiune tinde să diminueze fanta energetică dintre starea fundamentală ls și cea excitată hs și facilitează o creștere treptată a momentului magnetic. Pentru susceptibilitatea magnetică și momentul magnetic a fost obținută o concordanță bună între valorile experimentale și cele calculate. Modelul elaborat este, de asemenea, aplicabil pentru considerarea altor complexe de mangan care demonstrează crossoverul de spin.

2. A fost elaborat modelul tranzițiilor de spin induse de transferul sarcinii (TSITS) în cristalele care conțin ca element de structură clusterii binucleari de Fe-Co cu punți de cianură. Au fost luate în considerare următoarele procese electronice relevante și interacțiuni: (i) transferul electronic intracluster metal-metal; (ii) interacțiunile magnetice intramoleculare de schimb; (iii) interacțiunile electron-deformaționale intermoleculare. A fost demonstrat că, în dependență de raportul dintre parametrul de transfer și fantele energetice dintre configurația fundamentală prezentată de ionii diamagnetici $ls\text{-Co}^{\text{III}}$ și $ls\text{-Fe}^{\text{II}}$ (configurația I) și configurațiile excitate care conțin ionii paramagnetici $ls\text{-Fe}^{\text{III}}$ și $ls\text{-Co}^{\text{II}}$ (configurația II) sau $ls\text{-Fe}^{\text{III}}$ și $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ (configurația III), TSITS poate fi treptată sau abruptă. A fost evidențiat că interacțiunea cooperativă electron-deformațională influențează considerabil tranziția de spin, în cazul când parametrii acestei interacțiuni au o magnitudine de același ordin cu parametrul ce caracterizează transferul electronic de la ionul de fier la ionul de cobalt. Diagrama energetică care dă posibilitatea de a explica calitativ transformările spectrelor Mössbauer observabile în compusul $\{[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$, corespunde cazului când parametrul de transfer este mic, în comparație cu fantele energetice dintre stările localizate ale configurațiilor I ($ls\text{-Co}^{\text{III}}$ și $ls\text{-Fe}^{\text{II}}$), II ($ls\text{-Fe}^{\text{III}}$ și $ls\text{-Co}^{\text{II}}$), III ($ls\text{-Fe}^{\text{III}}$ și $hs\text{-Co}^{\text{II}}$), ținând cont de condiția că stările configurației III sunt mai joase în energie decât cele din configurația II.

3. Au fost examinate manifestările câmpului electric extern constant asupra proprietăților magnetice și de polarizabilitate ale clusterilor trinucleari $\text{Cu}(\text{II}) - \text{Cu}(\text{II}) - \text{Cu}(\text{III})$ ($d^9 - d^9 - d^8$) cu VM. S-a demonstrat că câmpul electric extern, situat în planul triunghiului echilateral format din ionii clusterului, elimină degenerarea nivelelor ^{2S+1}E și amestecă stările cu aceleași valori totale ale spinului S , facilitând astfel localizarea golului „extra” și diminuarea energiei stării fundamentale. Pentru anumite valori ale parametrilor, este posibilă apariția crossoverului de spin indus de câmpurile electrice aplicate. A fost evidențiat că spinul stării fundamentale a clusterului este determinat de concurența interacțiunilor tunel și cea de schimb de tip Heisenberg, precum și de interacțiunea cu câmpul electric, ceea ce oferă o oportunitate unică de manipulare cu proprietățile magnetice ale clusterului prin acest câmp. Au fost examinate efectele de polarizabilitate induse prin câmpul electric extern. Deoarece în stările delocalizate A și E ,

valorile medii ale momentului dipolar al clusterului sunt nule, iar în stările cu valență fixă clusterii posedă momente dipolare, câmpul electric poate favoriza tranziția între aceste stări. Manipulând cu magnitudinea și direcția câmpului aplicat, pot fi obținute diferite tipuri de dependențe de temperatură ale momentului dipolar al clusterului. Cu toate acestea cel mai important impact al câmpului electric extern este anizotropia prezisă a polarizabilității cauzată de acest câmp, care poate apărea pentru diferite direcții ale câmpului. Clusterii cu VM examinați pot fi considerați ca multiferoici de tipul II, pentru care momentul magnetic (electric) poate fi schimbat prin câmpul electric (magnetic).

Recomandări:

- Din punct de vedere a aplicațiilor practice în compușii manganului se recomandă selecția corespunzătoare a liganzilor care să asigure tranziția *ls-hs* acompaniată de histerezis la temperatura camerei.
- Pentru studiul potențialelor posibilități de utilizare ale clusterilor de Fe–Co cu transferul sarcinii în calitate de comutatori moleculari, se recomandă suplimentar să se studieze spectrele optice în prezența câmpului electric exterior care oferă posibilitatea de a controla transferul electronului.
- Se recomandă de a utiliza clusterii polinucleari cu VM, plasați în câmpul electric extern *dc* în calitate de materiale noi cu funcționalități potrivite pentru generația nouă de dispozitive electronice.

BIBLIOGRAFIE

1. Gütlich P., Goodwin H.A. Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Ed:Springer-Verlag, 2004, vol.233, 47 p.
2. Gütlich P. , GarciaY., Goodwin H. A., Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes. În: Chem. Soc. Rev. 2000, vol. 29, p.419-427.
3. Morgan G.G. ș.a. A Manganese(III) Complex That Exhibits Spin Crossover Triggered by Geometric Tuning. În: J. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, vol. 118, p.7350-7353.
4. Garcia Y. ș.a. Estimate of the vibrational contribution to the entropy change associated with the spin transition in the d4 systems [Mn^{III}(pyrol)₃tren] and [Cr^{II}(depe)₂I₂]. În: Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, vol.9, p.1194-1201.
5. Wang S. ș.a. Case Study on a Rare Effect: The Experimental and Theoretical Analysis of a Manganese(III) Spin-Crossover System. În: Inorg. Chem. 2010, 49, 9839.

6. Berlinguette C. P. ş.a. A Charge-Transfer-Induced Spin Transition in a Discrete Complex: The Role of Extrinsic Factors in Stabilizing Three Electronic Isomeric Forms of a Cyanide-Bridged Co/Fe Cluster. *În: J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol.127, p.6766-6779.
7. Sato O. ş.a. Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide. *În: Science*, 1996, vol. 272, p.704-705.
8. Berlinguette C. P. ş.a. A Charge-Transfer-Induced Spin Transition in the Discrete Cyanide-Bridged Complex $\{[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$. *În: J. Am. Chem. Soc.* 2004, vol.126, p.6222-6223.
9. Mezei G., McGrady J. E., Rapits R. G., First Structural Characterization of a Delocalized, Mixed-Valent, Triangular Cu_3^{7+} Species: Chemical and Electrochemical Oxidation of a $\text{Cu}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-O})$ Pyrazolate and Electronic Structure of the Oxidation Product. *În: Inorg. Chem.* 2005, vol. 44, p.7271-7273.
10. Brown E. C. ş.a. $[\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_2]^{3+}$ Clusters Supported by N-Donor Ligands: Progress Toward a Synthetic Model of the Catalytic Site of Nitrous Oxide Reductase. *În: J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127, p. 13752-13753.
11. Bosch-Serrano C., ş.a. Molecular analog of multiferroics: Electric and magnetic field effects in many-electron mixed-valence dimers. *În: Phys.Rev.B* 2012, vol. 86, p. 024432–024443.
12. Popova M.N. ş.a. Experimental and theoretical study of the crystal-field levels and hyperfine and electron-phonon interactions in $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$. *În: Phys. Rev. B* 2000, vol. 61 p.7421-7427.
13. Clementi E., Roetti C. , Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$. *În: At. Data Nucl. Data Tables*, 1974, vol. 14. p. 177-478.
14. Klokishner S. I., Cobalt valence tautomeric compounds: molecular and solid state properties. *În: Chem. Phys.*, 2001, vol.269, p.411-440.
15. Bousseksou A., Varret F., Nasser J., Ising-like model for the two-step spin-crossover of binuclear molecules. *În: J.Phys.I (France)*, 1993, vol.3, p.1463-1473.
16. Enachescu, C.; Linares, J.; Varret, F. Comparison of static and light-induced thermal hystereses of a spin-crossover solid, in a mean-field approach. *În: J. Phys.: Condens. Matter* 2001, vol.13, p.2481-2496.
17. Weihe H., Güdel H. U., Kinetic exchange and strong ferromagnetic interactions. *În: Chem. Phys. Lett.* 1996, vol. 261, p.123-128.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Rapoarte la Conferințe

1. M.A. Roman, Study Of Thermal Spin Crossover in Mn(III) Compounds, În: Conferința Internațională a Tinerilor Cercetători, ediția VIII, Chișinău: Moldovan Association of Young Researches “Pro-Science”, 2010, p.96.
2. M.A. Roman, O.S. Reu, S.I. Klokishner, A Model of Spin Crossover in Manganese(III) compounds, În: 5th International Conference of Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium „Electrical Methods of Materials Treatment” in Memoriam of acad. Boris Lazarenko, Chișinău: Institutul de Fizică Aplicată, 2010, p.61.
3. M.A. Roman, A model of charge transfer induced spin transition in a crystal comprising cyanide bridged Fe-Co dimeric clusters, În: Conferința Internațională a Tinerilor Cercetători, ediția IX, Chișinău: Moldovan Association of Young Researches “Pro-Science”, 2011, p.81.
4. M.A. Roman, O.S. Reu, S.I. Klokishner, Charge-Transfer-Induced Spin Transitions in Crystals Containing Cyanide-Bridged Co–Fe Clusters: Role of Intra- and Intercluster Interactions, În: 6th International Conference of Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău: Institutul de Fizică Aplicată, 2012, p.58.
5. S.I.Klokishner, M.A.Roman, O.S. Reu, Electric field effects in trimeric mixed valence clusters. În: 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, Moldova, September 13–17, 2014, p. 75.

Articole în reviste locale (doar cele de categorie A, B sau C)

1. M.A.Roman, Magnetic Properties of Manganese (III) Compounds, În: Moldavian Journal of Physical Sciences, 2011, 10 (3-4), p. 254-267. Categoria B.

Articole în reviste cu factor de impact

1. S.I.Klokishner, M.A.Roman, O.S. Reu, A Model of Spin-Crossover in Manganese (III) Compounds: Effects of Intra- and Intercenter Interactions, În: Inorg. Chem., 2011, 50(22), p.11394-11402.
2. M.A.Roman, O.S. Reu, S.I.Klokishner, Charge-Transfer-Induced Spin Transitions in Crystals Containing Cyanide-Bridged Co–Fe Clusters: Role of Intra- and Intercluster Interactions, În: J.Phys. Chem.A, 2012, 116(38), p.9534-9544.
3. S.I.Klokishner, M.A.Roman, O.S. Reu. Electric field effects in trimeric mixed valence clusters. În: European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, p. 3701-3709.

ADNOTARE

la teza “Efectele interacțiunilor tunel și cooperative în sistemele cu stările electronice labile”, prezentată de Roman Marianna pentru conferirea gradului de doctor în științele fizice. Teza a fost perfectată în Chișinău, în Institutul de Fizică Aplicată în 2014, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii, bibliografie din 216 titluri, 110 pagini de text, 29 figuri și 3 tabele. Rezultatele principale sunt publicate în 9 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: tranziții spin mic-spin mare, valență mixtă, câmpul electric exterior, susceptibilitatea magnetică, polarizabilitatea clusterului, spectrele Mössbauer.

Domeniul de studii aparține magnetismului molecular.

Scopul și obiectivele tezei sunt dezvoltarea abordării microscopice pentru soluționarea problemei tranzițiilor spin mic-spin mare în cristalele care conțin ca element structural ionii Mn^{III} sau clusterii dimeri Fe–Co și studierea efectelor câmpului electric exterior asupra caracteristicilor magnetice și de polarizabilitate ale clusterilor Cu^{II} - Cu^{II} - Cu^{III} cu valență mixtă.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea abordării teoretice microscopice pentru examinarea caracteristicilor magnetice, spectroscopice și de polarizabilitate în compușii cu stări electronice labile, fapt ce a avut ca efect explicarea datelor experimentale și prezicerea unor efecte noi, pentru utilizarea lor ulterioară în electronica cuantică și moleculară.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării constă în elaborarea abordării microscopice pentru soluționarea problemei crossoverului de spin în cristalele care conțin ionii Mn^{III} ca element de structură și explicația caracteristicilor magnetice observabile ale compusului $[MnL_2]NO_3$. Teoria tranzițiilor de spin induse de transferul sarcinii în cristalul care constă din clusterii binucleari Fe-Co este nouă. Originale sunt calculele proprietăților magnetice și spectrelor Mössbauer ale acestui cristal și elucidarea condițiilor care favorizează această tranziție. Toate rezultatele referitoare la problema efectelor câmpului electric exterior în caracteristicile magnetice și de polarizabilitate ale clusterilor trinucleari cu valență mixtă sunt originale.

Semnificația științifică a tezei constă în dezvoltarea modelului clusterului trimer cu valență mixtă în câmpul electric exterior și teoriei tranzițiilor de spin în compușii Mn^{III} și în cristalele care constă din clusterii binucleari Fe-Co, care permit descrierea proprietăților spectroscopice, magnetice și de polarizabilitate ale sistemelor indicate, precum și previziunea unui șir de efecte noi și interesante. **Semnificația practică** constă în faptul că modelele teoretice elaborate sunt folosite pentru proiectarea materialelor noi cu caracteristicile îmbunătățite și pot fi adaptate pentru interpretarea rezultatelor experimentale de către cercetători care activează în domeniul magnetismului molecular.

АННОТАЦИЯ

диссертации «Эффекты туннельных и кооперативных взаимодействий в системах с лабильными электронными состояниями», представленной Марианной Роман на соискание ученой степени доктора физических наук. Диссертация выполнена в Институте Прикладной Физики (Кишинев) в 2014 году, написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 216 публикаций, 110 страниц текста, 29 рисунков и 3 таблиц. Основные результаты опубликованы в 9 научных работах.

Ключевые слова: переходы из низкоспинового в высокоспиновое состояние, смешанная валентность, внешнее электрическое поле, магнитная восприимчивость, поляризуемость кластера, спектры Мессбауэра.

Область исследований относится к молекулярному магнетизму.

Целью и задачами диссертации являются разработка микроскопического подхода к проблеме переходов из низкоспинового в высокоспиновое состояние в кристаллах, содержащих ионы Mn^{III} либо биядерные кластеры Fe–Co, а также исследование эффектов внешнего электрического поля в кластерах смешанной валентности Cu^{II} - Cu^{II} - Cu^{III} .

Научная проблема, решенная в диссертации, состоит в разработке микроскопического подхода к исследованию магнитных и спектроскопических характеристик и поляризуемости соединений с лабильными электронными состояниями, который позволил объяснить экспериментальные данные и предсказать ряд новых эффектов, перспективных для использования в квантовой и молекулярной электронике.

Новизна и научная оригинальность состоит в решении задачи о спиновом кросовере в соединениях Mn^{III} , и интерпретации наблюдаемых магнитных характеристик кристалла $[MnL_2]NO_3$. Новыми являются теория спиновых переходов, индуцированных переносом заряда в кристаллах, состоящих из кластеров Fe–Co, расчеты характеристик этих кристаллов и выявление условий, способствующих указанным переходам. Все результаты по исследованию эффектов внешнего электрического поля в магнитных характеристиках и поляризуемости трехъядерных кластеров смешанной валентности являются новыми.

Научное значение диссертации состоит в развитии модели трехъядерного кластера смешанной валентности в электрическом поле и теории спиновых переходов в соединениях Mn^{III} и кристаллах, содержащих кластеры Fe–Co, позволяющих описание характеристик указанных систем, а также предсказание ряда новых эффектов.

Практическое значение работы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых материалов с улучшенными характеристиками, а также для интерпретации экспериментальных результатов в области молекулярного магнетизма.

SUMMARY

of the thesis “Effects of the tunnel and cooperative interactions in the systems with labile states” presented by Roman Marianna for the competition of Doctor degree in Physics. The thesis was performed at the Institute of Applied Physics (Chisinau) in 2014. It is written in Romanian and consists of Introduction, four Chapters and Conclusions. The list of References contains 216 items. It is set out in 110 pages. The obtained results are published in 9 scientific papers and reports.

Keywords: low-spin to high-spin transitions, mixed valence, external electric field, magnetic susceptibility, polarizability of the cluster, Mössbauer spectra.

Research field belongs to the area of molecular magnetism.

The purpose and objectives of the thesis are the development of the microscopic approach for the solution of the problem of low-spin→high spin transitions in crystals containing as structural units Mn^{III} ions or dimeric clusters Fe–Co and study of effects of external electric field in magnetic and polarizability characteristics of mixed-valence Cu^{II} - Cu^{II} - Cu^{III} clusters.

The scientific problem examined in the thesis consists in the elaboration of the microscopic theoretical approach for examination of the magnetic, spectroscopic and polarizability characteristics of the compounds with labile electronic states, which allowed to explain the experimental data and to predict a series of new effects, perspective for further application in molecular and quantum electronics.

Novelty and scientific originality of the thesis consists in the elaboration of the microscopic approach for the solution of the spin crossover problem in crystals containing Mn^{III} ions as structural units as well as in the explication of the observed magnetic characteristics of the $[MnL_2]NO_3$ compound. The theory of charge transfer induced spin transitions in crystals containing binuclear Fe-Co clusters is new. The calculations of the magnetic properties and Mössbauer spectra of this crystal and the elucidation of the conditions that favour the mentioned transition are original. All results which refer to the problem of electric field effects in the magnetic and polarizability characteristics of trinuclear mixed valence clusters are new.

Scientific significance of the thesis consists in the elaboration of the model of the mixed valence trimeric cluster in the external electric field as well as the theory of spin transitions in Mn^{III} compounds and crystals built of binuclear Fe–Co cyanide clusters which allow the description of the spectroscopic, magnetic and polarizability properties of the mentioned systems and prevision of a series of new and interesting effects. **The practical importance of the thesis.** The obtained results are useful for elaboration of new materials with improved characteristics and interpretation of experimental results obtained in the field of molecular magnetism.

ROMAN MARIANNA

**EFECTELE INTERACȚIUNILOR TUNEL ȘI COOPERATIVE ÎN
SISTEMELE CU STĂRILE ELECTRONICE LABILE**

131.01 FIZICA MATEMATICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în Științele Naturii

Aprobat spre tipar: 20.03.2015

Tiraj 50 ex.

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Coli de tipar.: 2 coli

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Comanda nr.38/15

Centrul editorial-poligrafic al USM

str. Al. Mateevici 60, Chișinău